

学校编码: 10384

分类号\_\_\_\_\_密级\_\_\_\_\_

学号: 20520081151721

UDC \_\_\_\_\_

厦门大学

硕 士 学 位 论 文

**SiO<sub>2</sub> 负载的 Ru-Cu 双金属氧化物催化剂上  
以氧气为氧化剂的丙烯环氧化反应**

**Epoxidation of Propylene by Molecular Oxygen over  
SiO<sub>2</sub>-Supported Ruthenium and Copper Bimetallic  
Oxides Catalysts**

龙 文 静

指导教师姓名: 王 野 教授

专 业 名 称: 物 理 化 学

论文提交日期: 2011 年 月

论文答辩日期: 2011 年 月

学位授予日期: 2011 年 月

答辩委员会主席: \_\_\_\_\_

评 阅 人: \_\_\_\_\_

2011 年 月

A thesis submitted to Xiamen University for M. S. Degree

**Epoxidation of Propylene by Molecular Oxygen over  
SiO<sub>2</sub>-Supported Ruthenium and Copper Bimetallic Oxides  
Catalysts**

**By Wenjing Long**

**Supervisor: Prof. Ye Wang**

State Key Laboratory of Physical Chemistry of Solid Surfaces

College of Chemistry and Chemical Engineering

Xiamen University

June, 2011

## 厦门大学学位论文原创性声明

本人呈交的学位论文是本人在导师指导下,独立完成的研究成果。本人在论文写作中参考其他个人或集体已经发表的研究成果,均在文中以适当方式明确标明,并符合法律规范和《厦门大学研究生学术活动规范(试行)》。

另外,该学位论文为( )课题(组)的研究成果,获得( )课题(组)经费或实验室的资助,在( )实验室完成。(请在以上括号内填写课题或课题组负责人或实验室名称,未有此项声明内容的,可以不作特别声明。)

声明人(签名):

年 月 日

厦门大学博硕士论文摘要库

# 厦门大学学位论文著作权使用声明

本人同意厦门大学根据《中华人民共和国学位条例暂行实施办法》等规定保留和使用此学位论文，并向主管部门或其指定机构送交学位论文（包括纸质版和电子版），允许学位论文进入厦门大学图书馆及其数据库被查阅、借阅。本人同意厦门大学将学位论文加入全国博士、硕士学位论文共建单位数据库进行检索，将学位论文的标题和摘要汇编出版，采用影印、缩印或者其它方式合理复制学位论文。

本学位论文属于：

（        ） 1.经厦门大学保密委员会审查核定的保密学位论文，于        年        月        日解密，解密后适用上述授权。

（        ） 2.不保密，适用上述授权。

（请在以上相应括号内打“√”或填上相应内容。保密学位论文应是已经厦门大学保密委员会审定过的学位论文，未经厦门大学保密委员会审定的学位论文均为公开学位论文。此声明栏不填写的，默认为公开学位论文，均适用上述授权。）

声明人（签名）：

年        月        日

厦门大学博硕士论文摘要库

# 目 录

摘 要.....	I
----------	---

Abstract.....	III
---------------	-----

## 第一章 绪论

1.1 引言 .....	1
1.2 环氧丙烷的主要性质及用途 .....	2
1.2.1 环氧丙烷的性质和用途.....	2
1.2.2 环氧丙烷的工业生产现状.....	2
1.3 丙烯环氧化领域的研究现状 .....	4
1.3.1 直接以 $H_2O_2$ 为氧化剂的 TS-1 体系 .....	5
1.3.2 以原位生成的 $H_2O_2$ 或过氧化物中间体催化丙烯环氧化反应 .....	7
1.3.3 以 $N_2O$ 为氧化剂的丙烯环氧化催化体系 .....	12
1.3.4 以 $O_2$ 为氧化剂的丙烯环氧化催化体系.....	14
1.4 论文的构思与目的 .....	17
1.5 论文的组成与概要 .....	18
参考文献 .....	19

## 第二章 实验部分

2.1 原料与试剂 .....	31
2.2 催化剂的制备 .....	32
2.2.1 载体的制备.....	32
2.2.2 催化剂的制备.....	32
2.3 催化剂反应性能评价 .....	33
2.4 脉冲反应 .....	34
2.5 催化剂的表征 .....	37
2.5.1 X 射线粉末衍射 (XRD) .....	37

2.5.2 低温 $N_2$ 物理吸附.....	37
2.5.3 高分辨透射电镜 (TEM) .....	37
2.5.4 X 射线光电子能谱 (XPS) .....	38
2.5.5 $H_2$ 程序升温还原 ( $H_2$ -TPR) .....	38

### 第三章 负载铜钨双金属氧化物催化剂上丙烯环氧化反应的研究及催化剂的表征

3.1 引言 .....	39
3.2 负载铜钨双金属氧化物催化剂上丙烯环氧化的反应性能 .....	40
3.2.1 负载铜钨双金属氧化物丙烯环氧化催化体系的确立.....	40
3.2.2 钨和铜负载量对 $RuO_x-CuO_x/SiO_2$ 催化性能的影响 .....	43
3.2.3 制备方法对负载铜钨双金属氧化物催化剂性能的影响.....	45
3.2.4 2 wt% $RuO_x$ -5 wt% $CuO_x/SiO_2$ 的稳定性考察.....	45
3.3 $RuO_x-CuO_x/SiO_2$ 催化剂上丙烯环氧化反应动力学的研究 .....	46
3.3.1 反应温度的影响及表观活化能.....	46
3.3.2 反应物分压的影响及经验速率方程.....	50
3.3.3 接触时间.....	57
3.3.4 脉冲反应.....	60
3.4 负载铜钨双金属氧化物催化剂的表征及构效关联 .....	63
3.4.1 催化剂的比表面积.....	64
3.4.2 X 射线粉末衍射(XRD)表征.....	65
3.4.3 程序升温还原( $H_2$ -TPR).....	66
3.4.4 高分辨透射电镜(TEM) .....	68
3.5 本章小结 .....	68
参考文献 .....	70

### 第四章 碱金属修饰的铜钨双金属氧化物催化剂上丙烯环氧化反应的研究

4.1 引言 .....	73
4.2 钠修饰的铜钨催化剂丙烯环氧化反应性能的研究 .....	73



4.2.1 碱金属离子种类对 $M^{+}$ -2 wt% $RuO_x$ -5 wt% $CuO_x/SiO_2$ ( $M/Cu=0.2$ )性能的影响.....	73
4.2.2 Na 含量对 $Na^{+}$ -2 wt% $RuO_x$ -5 wt% $CuO_x/SiO_2$ 性能的影响.....	75
4.2.3 添加顺序对 $Na^{+}$ -2 wt% $RuO_x$ -5 wt% $CuO_x/SiO_2$ ( $Na/Cu=0.2$ )丙烯环氧化性能的影响.....	78
4.2.4 共阴离子对 2 wt% $RuO_2/Na^{+}$ -5 wt% $CuO/SiO_2$ ( $Na/Cu=0.2$ )的影响.....	82
4.2.5 催化剂 2 wt% $RuO_2/Na^{+}$ -5 wt% $CuO-SiO_2$ ( $Na/Cu=0.2$ )稳定性的考察.....	84
<b>4.3 碱金属修饰的催化剂的表征 .....</b>	<b>86</b>
4.3.1 催化剂比表面积的测定(BET) .....	86
4.3.2 X 射线粉末衍射(XRD)表征.....	86
4.3.3 X 射线光电子能谱(XPS).....	88
<b>4.4 本章小结 .....</b>	<b>89</b>
<b>参考文献 .....</b>	<b>90</b>
<b>第五章 结论 .....</b>	<b>91</b>
<b>硕士期间发表论文 .....</b>	<b>93</b>
<b>致谢.....</b>	<b>95</b>

厦门大学博硕士论文摘要库

# CONTENTS

<b>Abstract in Chinese .....</b>	<b>I</b>
----------------------------------	----------

<b>Abstract in English .....</b>	<b>III</b>
----------------------------------	------------

## Chapter 1 General Introduction

<b>1.1 Introduction.....</b>	<b>1</b>
<b>1.2 Main Property and Use of Propylene Oxide.....</b>	<b>2</b>
1.2.1 Main property and Use of Propylene Oxide .....	2
1.2.2 Industrial Production Technology of Propylene Oxide .....	2
<b>1.3 Recent Developments in Epoxidation of Propylene.....</b>	<b>4</b>
1.3.1 Epoxidation of Propylene by $\text{H}_2\text{O}_2$ and TS-1 .....	5
1.3.2 Epoxidation of Propylene by $\text{H}_2\text{O}_2$ or Organic Peroxide Intermediate In-Situ Synthesized .....	7
1.3.3 Epoxidation of Propylene by $\text{N}_2\text{O}$ .....	12
1.3.4 Epoxidation of Propylene by $\text{O}_2$ .....	14
<b>1.4 Objectives of This Thesis.....</b>	<b>17</b>
<b>1.5 Outline of This Thesis.....</b>	<b>18</b>
<b>References.....</b>	<b>19</b>

## Chapter 2 Experimental

<b>2.1 Materials and Reagent.....</b>	<b>31</b>
<b>2.2 Preparation of Catalysts.....</b>	<b>32</b>
2.2.1 Preparation of Carriers .....	32
2.2.2 Preparation of Catalysts .....	32
<b>2.3 Evaluation of Catalytic Properties .....</b>	<b>33</b>
<b>2.4 Pulse Experiments.....</b>	<b>34</b>
<b>2.5 Characterization of Catalysts .....</b>	<b>37</b>
2.5.1 XRD .....	37
2.5.2 $\text{N}_2$ Physical Adsorption.....	37

2.5.3 TEM .....	37
2.5.4 XPS .....	38
2.5.5 H <sub>2</sub> -TPR.....	38
<b>Chapter 3 Catalytic Performance for Propylene Epoxidation and Characterization of Supported Ruthenium and Copper Oxides Catalysts</b>	
<b>3.1 Introduction.....</b>	<b>39</b>
<b>3.2 Catalytic Performance for Propylene Epoxidation over Supported Ruthenium and Copper Oxides Catalysts .....</b>	<b>40</b>
3.2.1 The Establishment of Supported Ruthenium and Copper Oxides Catalysts System.....	40
3.2.2 Effect of RuO <sub>x</sub> and CuO <sub>x</sub> Loading.....	43
3.2.3 Effect of Preparing Methods.....	45
3.2.4 Stability of 2 wt% RuO <sub>x</sub> -5 wt% CuO <sub>x</sub> /SiO <sub>2</sub> .....	45
<b>3.3 Studies on Reaction Kenetics.....</b>	<b>46</b>
3.3.1 Effect of Temprature and Apparent Activation Energy.....	46
3.3.2 Effect of C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> /O <sub>2</sub> Ratios and Empirical Rate Equation .....	50
3.3.3 Contact Time.....	58
3.3.4 Pulse Expriments .....	61
<b>3.4 Characterizations and Structure-Reactivity Relationships of Supported Ruthenium and Copper Oxides Catalysts .....</b>	<b>64</b>
3.4.1 Special Surface Areas of Catalysts .....	64
3.4.2 XRD .....	65
3.4.3 H <sub>2</sub> -TPR.....	67
3.4.4 TEM .....	70
<b>3.5 Conclusions.....</b>	<b>70</b>
<b>References .....</b>	<b>72</b>

## Chapter 4 Catalytic Performance for Alkali Metal Ion-Modified

### $\text{RuO}_x\text{-CuO}_x/\text{SiO}_2$ Catalysts

4.1 Introduction.....	75
-----------------------	----

4.2 Catalytic Performance for Alkali Metal Ion-Modified $\text{RuO}_x\text{-CuO}_x/\text{SiO}_2$ Catalysts.....	75
---	----

4.2.1 Effect of Alkali Metal Ion Types .....	75
--	----

4.2.2 Effect of Na Content .....	77
----------------------------------	----

4.2.3 Effect of Loading Orders .....	80
--------------------------------------	----

4.2.4 Effect of Counter Anions .....	84
--------------------------------------	----

4.2.5 Stability of 2 wt% $\text{RuO}_2/\text{Na}^+$ -5 wt% $\text{CuO-SiO}_2$ ( $\text{Na/Cu}=0.2$ ) .....	86
--	----

4.3 Characterizations of Alkali Metal Ion-Modified $\text{RuO}_x\text{-CuO}_x/\text{SiO}_2$ Catalysts.....	88
--	----

4.3.1 BET .....	88
-----------------	----

4.3.2 XRD .....	88
-----------------	----

4.3.3 XPS .....	90
-----------------	----

4.4 Conclusions.....	91
----------------------	----

References .....	92
------------------	----

Chapter 5 General Conclusions .....	93
-------------------------------------	----

List of Publications .....	93
----------------------------	----

ACKNOWLEDGEMENTS .....	95
------------------------	----

厦门大学博硕士论文摘要库

## 摘 要

本论文对  $\text{SiO}_2$  负载铜钌双金属氧化物催化剂上以氧气为氧化剂的丙烯环氧化反应的性能进行了研究,考察了钌铜双金属氧化物催化剂的性能及稳定性,对催化剂进行了动力学研究,通过多种手段表征催化剂并进行构效关联。论文还对碱金属修饰的 2 wt%  $\text{RuO}_x$ -5 wt%  $\text{CuO}_x/\text{SiO}_2$  催化剂进行了初步研究。

$\text{SiO}_2$  负载铜钌双金属氧化物催化剂上丙烯环氧化反应的性能相比于单金属氧化物催化剂有较大的提高,在 2 wt%  $\text{RuO}_x$ -5 wt%  $\text{CuO}_x/\text{SiO}_2$  催化剂上,得到了最大的环氧丙烷(PO)选择性(35.9%)。我们对该催化剂进行了稳定性考察,在反应进行 25 h 的过程中,丙烯转化率和 PO 选择性均基本维持不变,该催化剂稳定性很好。

反应动力学研究表明, 2 wt%  $\text{RuO}_x$ -5 wt%  $\text{CuO}_x/\text{SiO}_2$  催化剂上反应活化能与 2 wt%  $\text{RuO}_x/\text{SiO}_2$  催化剂较为相近,而与 5 wt%  $\text{CuO}_x/\text{SiO}_2$  催化剂相差较大。在 2 wt%  $\text{RuO}_x/\text{SiO}_2$  和 5 wt%  $\text{CuO}_x/\text{SiO}_2$  催化剂上,主要的部分氧化产物是丙烯醛,而 2 wt%  $\text{RuO}_x$ -5 wt%  $\text{CuO}_x/\text{SiO}_2$  催化剂上,主要部分氧化产物为 PO。通过考察接触时间对反应性能的影响,我们发现,在 2 wt%  $\text{RuO}_x$ -5 wt%  $\text{CuO}_x/\text{SiO}_2$  催化剂上,丙烯环氧化生成 PO 和  $\alpha$ -氢氧化生成丙烯醛是平行进行的,但是随着接触时间的延长,丙烯醛更易发生深度氧化。

溶胶-凝胶法制备的  $\text{SiO}_2$  及  $\text{SiO}_2$  负载铜钌催化剂的比表面积为  $600\text{-}800\text{ m}^2\text{ g}^{-1}$ ,但是,分析比表面积和催化剂性能可知,比表面积不是影响催化剂性能的主要原因。从 XRD 研究可知,2 wt%  $\text{RuO}_x$ -5 wt%  $\text{CuO}_x/\text{SiO}_2$  催化剂中铜和钌以  $\text{CuO}$  和  $\text{RuO}_2$  形式存在的。从高倍透射电镜研究可知,载体  $\text{SiO}_2$  表面既存在孤立的  $\text{RuO}_2$  粒子,也存在  $\text{RuO}_2$  与  $\text{CuO}$  相邻近的纳米复合物。我们认为, $\text{RuO}_2$  与  $\text{CuO}$  纳米复合物应该是催化剂性能有很大提高的主要原因。

在 2 wt%  $\text{RuO}_x$ -5 wt%  $\text{CuO}_x/\text{SiO}_2$  催化剂上添加碱金属后,丙烯转化率会有所降低,但是 PO 选择性会有很大的提高。修饰阳离子对 PO 选择性有较大影响,而共阴离子对丙烯环氧化性能的影响不大。但是碱金属修饰后的催化剂的稳定性都很差,随着反应进行,PO 选择性显著降低。我们认为 PO 选择性的降低是由 Cl 流失引起的。

**关键词:** 丙烯环氧化; 氧气; 铜钌催化剂; 碱金属; 协同效应

厦门大学博硕士论文摘要库



Degree papers are in the "[Xiamen University Electronic Theses and Dissertations Database](#)". Full texts are available in the following ways:

1. If your library is a CALIS member libraries, please log on <http://etd.calis.edu.cn/> and submit requests online, or consult the interlibrary loan department in your library.
2. For users of non-CALIS member libraries, please mail to [etd@xmu.edu.cn](mailto:etd@xmu.edu.cn) for delivery details.

厦门大学博硕士论文摘要库